

Секция 2. Химия и химическая технология органических веществ и материалов

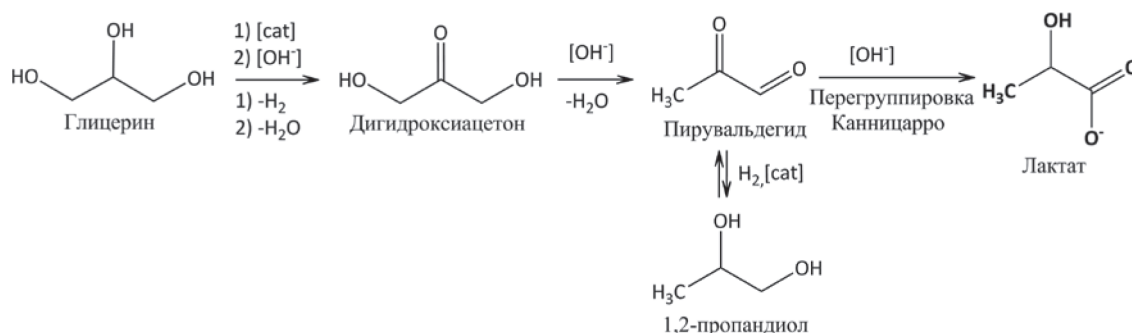


Рис. 1. Схема превращения глицерина в МК

реакционной смеси выполняли методом ВЭЖХ, отбирая пробы через заданные промежутки времени.

В ходе работы была установлена зависимость конверсии субстрата и селективности по целевому продукту от типа и характеристик используемого катализатора, начального мольного соотношения NaOH/глицерин и температуры.

Идентификация образующихся в ходе процесса веществ позволила предложить схему реакции (рис.1):

Проведение процесса в щелочной среде способствует, во-первых, ускорению первой стадии дегидрирования глицерина в дигидроксиацетон, и, во-вторых, перегруппировке пирувальдегида

в лактат. В отсутствие щелочи образования МК не происходит, а конверсия глицерина за 8 ч составила <5 %.

Наибольшую каталитическую активность продемонстрировал Cu_2O -гл. Это может быть связано с лучшей активностью соединений с атомами Cu(I) по сравнению с Cu(II) при отщеплении молекулы H_2 .

В оптимальных условиях проведения процесса (0,75 г Cu_2O -гл, температура – 230 °С, 200 мл водного 0,9 М раствора глицерина, начальное мольное соотношение NaOH/глицерин – 1,2/1, время 6 ч) конверсия глицерина составила 91,3 %, а селективность образования молочной кислоты – 72,1 %.

Список литературы

1. Katryniok B., Paul S., Dumeignil F. // *ACS Catal.*, 2013.– V.3.– P.1819–1834.
2. Kornhauser A., Coelho S., Hearing V. // *Clin. Cosmet. Invest. Dermatol.*, 2010.– V.3.– P.135.
3. Agrawal A.K., Bhalla R. // *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, 2003.– V.43.– P.479.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.– М.: Химия, 1974.– 408с.

ОСНОВАНИЕ ТРЁГЕРА КАК ЕДИНСТВЕННЫЙ ИСТОЧНИК ХИРАЛЬНОСТИ В НОВОМ САЛЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДЛЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСКРЫТИЯ ОКСИ ПРОПИЛЕНА

В.П. Игашева, Д.А. Ленев

Научный руководитель – д.х.н., профессор, М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

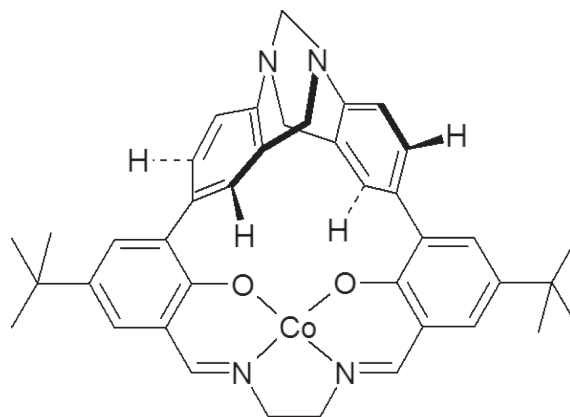
В последнее время активно разрабатываются катализаторы, включающие трехвалентный металл и различные конфигурации C_2 -симметричных саленовых лигандов, модифицированных четвертичными аммониевыми остатками с нуклеофильными противоионами [1] [2] [3] Они широко используются в области стереорегулярной сополимеризации алкиленоксидов с

диоксидом углерода с получением регулярных полимеров – полиалкиленкарбонатов, таких как полипропиленкарбонат-ППК или полициклогексанкарбонат ПЦГК. Такие свойства, как стереотактичность и стереорегулярность ПЦГК влияет на кристалличность, температуру плавления и термическую стабильность, которые оказываются выше в случае стереокомплекс-

но-полимерного рацемата [1]. Сополимеризация (рац)-пропиленоксида с CO_2 дает стереогradientный рацемический стереокомплекс ППС с улучшенной термической стабильностью [2]. Продукт ППС был коммерциализирован, а формулы соответствующих катализаторов были запатентованы [3].

Основания Трёгера (ОТ) [4] перспективны для практического использования в асимметричном катализе. Чтобы полагаться на ОТ не только как на увлекательную, но и на привлекательную структуру, мы следовали алгоритму построения молекулы с одной осью C_2 для одного диамина ОТ и одного саленового ядра, последовательно проходящей через углеродный NCN-мостик, металл-ион и центр (N)CC(N) связи незамещенного 1,2-этилендиамина.

В этом докладе мы представляем подход к синтезу саленового комплекса **1**, хиральность которого обеспечена только за счет асимметрич-



1
Схема 1.

ных N атомов энантиомерного ОТ. Регулирование нуклеофильности азотных центров будет осуществляться за счет орто-замещения в анилиновом ядре.

Список литературы

1. X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.*, 2012.– 45.– 1721–1735; G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012.– 134.– 5682–5688.
2. K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011.– 4868–4871; B. Y. Lee, A. Cyriac, *Nature Chem.*, 2011.– 3.– 505–507.
3. A. Tullo, *Capturing Carbon*, in: *Chem. Eng. News*, June 23, 2008.– Vol.86(25).– P.21; Novomer, Inc.: WO 2011/163133 2011 (S.D. Allen, A.E. Cherian, C.A. Simoneau, J.J. Farmer).
4. F. Vögtle, *Fascinating molecules in Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, 1992; B. Dolenský, M. Havlík, V. Král, *Chem. Soc. Rev.*, 2012.– 41.– 3839–3858.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛОГЕКСАНА И БЕНЗОЛА НА ПЛАТИНОВЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И.М. Калашников, Е.А. Белопухов, М.Д. Смоликов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11, lvenxv@mail.ru

К концу 2017 года ограничение содержания ароматических углеводородов в товарных автомобильных бензинах принято уже более чем в ста странах. В большинстве из них дополнительно установлено ограничение по содержанию бензола на уровне не более 1 % об. Одним из перспективных процессов, позволяющих снизить содержание бензола в бензинах является гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций. Сырьем данного процес-

са могут быть прежде всего легкие фракции риформата н.к.-85 или н.к.-100 °С и прямогонная бензиновая фракция 70–85 °С. Данный процесс позволяет не только превратить бензол в метилциклопентан (МЦП), но и увеличить ОЧ фракции за счет изомеризации алканов нормального строения, которые так же присутствуют в данных видах сырья.

Из литературы известно, что наличие ароматических и циклических углеводородов в сырье